

Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen

Beschreibung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) in Anwesenheit wenigstens eines Dispergiermittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

10

a) in einem Reaktionsgefäß bei einer Temperatur, welche kleiner oder gleich der Startreaktionstemperatur T_s ist,

a₁) wenigstens eine Teilmenge an entionisiertem Wasser,

a₂) wenigstens eine Teilmenge wenigstens eines öllöslichen Radikalinitiators,

15 a₃) wenigstens eine Teilmenge wenigstens eines Dispergiermittels,

a₄) gegebenenfalls eine Teilmenge des wenigstens einen Monomeren und

a₅) gegebenenfalls eine Teilmenge wenigstens eines wasserlöslichen Radikalinitiators vorlegt, daran anschließend

20

b) das erhaltene Reaktionsgemisch gegebenenfalls auf die Startreaktionstemperatur T_s aufheizt, daran anschließend

c) dem Reaktionsgemisch

c₁) die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an entionisiertem Wasser,

c₂) die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators,

25 c₃) die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Dispergiermittels,

c₄) die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Monomeren und

30

c₅) die Hauptmenge des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators zudosiert und dabei

d) während der Zudosierung des wenigstens einen Monomeren das Reaktionsgemisch auf eine Endreaktionstemperatur T_E aufheizt.

35

Die vorliegende Erfindung umfasst ebenfalls die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen wässrigen Polymerisatdispersionen, deren Verwendung als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen, Papierstreichmassen und Anstrichmitteln sowie zur Modifizierung von mineralischen Bindemitteln.

40

Wässrige Polymerisatdispersionen (Latices) sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehende Polymerisatknäuel

(sogenannte Polymerisatteilchen) in disperser Verteilung enthalten. Der gewichtsmittlere Durchmesser der Polymerisatteilchen liegt häufig im Bereich von 10 bis 5000 nm.

- 5 Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels, weisen wässrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wässrigen Dispergiermediums das Potential zur Ausbildung von Polymerisatfilmen auf, weshalb sie insbesondere als Bindemittel Anwendung finden. Aufgrund ihrer umweltfreundlichen Eigenschaften gewinnen sie zunehmend an Bedeutung.
- 10 Die Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen erfolgt häufig durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seite 659 ff. (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latexes, Vol. 1, Seite 35 ff. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seite 246 ff., Kapitel 5 (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, Seiten 135 bis
- 15 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422 und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin 1969]. Kennzeichnend für dieses Verfahren ist, dass als Polymerisationskatalysatoren sogenannte wasserlösliche Radikalinitiatoren eingesetzt werden.
- 20 Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation erfolgt aus apparativen Gründen häufig bei Temperaturen unter 100 °C. Da die Polymerisationsgeschwindigkeiten [entsprechend der momentanen Monomerenumsatzrate] mit abnehmender Monomerenkonzentration stark absinken, andererseits die Belegzeiten der aus Gründen der Reaktionssicherheit mess- und regeltechnisch aufwendig ausgerüsteten Polymerisationsreaktoren minimiert werden sollen, erfolgt die Polymerisationsreaktion im Polymerisationskessel häufig nur bis zu einem Monomerenumsatz ≥ 95 Gew.-%. Der Umsatz der restlichen Monomeren erfolgt dann in einem nachgeschalteten Polymerisationsschritt in einem separaten, in der Regel mess- und regeltechnisch weniger aufwendig ausgerüsteten Reaktor. In der Regel erfolgt diese „Nachpolymerisation“ mit einem
- 25 für diese Zwecke optimierten Radikalinitiator bzw. Radikalinitiatorensystem. Beispiele für Radikalinitiatoren, welche für die Nachpolymerisation bzw. Absenkung der Restmonomerengehalte insbesondere geeignet sind, finden sich in den Schriften EP-B 003 957, EP-B 028 348, EP-B 563 726, EP-A 764 699, US-A 4 529 753, DE-A 37 18 520, DE-A 38 34 734, DE-A 42 32 194, DE-A 195 29 599, WO 95/33775, EP-A 767 180,
- 30 DE-A 19839199 oder DE-A19840586.

Daneben offenbart die WO 00/22003 ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von restmonomerenarmen wässrigen Polymerisatdispersionen, bei welchem die Polymerisationsreaktion durch ein Redox-Initiatorensystem initiiert und die Polymerisationstemperatur nach einem definierten Temperaturprofil vorgegeben wird. Nachteilig an die-

40

sem Verfahren ist, dass neben dem als Radikalinitiator wirkenden Oxidationsmittel zwingend ein Reduktionsmittel vorhanden ist, durch welches zwar die Polymerisationstemperatur herabgesetzt werden kann, durch welches aber auch zusätzliche Fremdkomponenten in die wässrige Polymerisatdispersionen gelangen, welche sich in der
5 Regel auch durch nachfolgende Inertgas- oder Wasserdampfstrippung nicht aus der wässrigen Polymerisatdispersion entfernen lassen.

Vor dem Hintergrund des Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein weiteres einstufiges Verfahren zur Herstellung restmonomerenarmer wässriger Polymerisatdispersionen zur Verfügung zu stellen, welches jedoch ohne
10 zusätzliche Reduktionsmittel auskommt.

Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

15 Zur Herstellung der wässrigen Polymerisatdispersionen kommt als wenigstens ein Monomer insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht, wie beispielsweise Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyl-
20 laurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alka-
25 nolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl-, pentyl-, -hexyl-, -heptyl-, -octyl-, -nonyl-, -decyl- und -2-ethylhexylester, Fumar- und Maleinsäuredimethylester oder -di-n-butylester, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Fumarsäuredinitril, Maleinsäuredinitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien (Butadien) und Isopren. Die genannten Monomere bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, einen Anteil von mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 80 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen [20°C, 1 bar (absolut)] lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

35 Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind solche, die entweder wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion bzw. wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten
40 Ammoniumderivate enthalten. Beispielhaft genannt seien 3 bis 6 C-Atome aufweisende

α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat. Im Normalfall sind die vorgenannten Monomeren lediglich als modifizierende Monomere in Mengen von weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, enthalten.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C₁-C₈-Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Häufig werden die vorgenannten Monomeren in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt jedoch in Mengen von weniger als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, eingesetzt.

Erfindungsgemäß besonders günstig herstellbare wässrige Polymerisatdispersionen sind solche, deren Polymerisate zu

5

- 50 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder
 - 5 - 50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
 - 50 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder
 - 10 - 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen
- in einpolymerisierter Form enthalten.
- 15 Insbesondere sind erfindungsgemäß solche wässrigen Polymerisatdispersionen herstellbar, deren Polymerisate zu
- 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und
 - 20 - 50 bis 99,9 Gew.-% wenigstens ein Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder
 - 25 - 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und
 - 30 - 50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
 - 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und
 - 35 - 50 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder
 - 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und
 - 40

- 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen

in einpolymerisierter Form enthalten.

5

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Dispergierhilfsmittel mitverwendet, die sowohl die Monomerentröpfchen als auch Polymerisatteilchen in der wässrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wässrigen Polymerisatdispersion gewährleisten. Als solche kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

10

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Seiten 411 bis 420, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

15

Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Häufig werden als Dispergierhilfsmittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind.

20

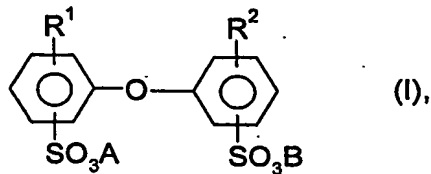
25

Gebräuchliche Emulgatoren sind z.B. ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50; Alkylrest: C₈ bis C₃₆) sowie Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxilierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Seiten 192 bis 208, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

30

35

Als grenzflächenaktive Substanzen haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I



- 5 worin R¹ und R² C₄- bis C₂₄-Alkyl bedeuten und einer der Reste R¹ oder R² auch für Wasserstoff stehen kann, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R¹ und R² bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder H-Atome, wobei R¹ und R² nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A und B sind bevorzugt Natrium-, Kalium -oder Ammoniumionen, wobei Natriumionen besonders bevorzugt sind. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natriumionen, R¹ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R² ein H-Atom oder R¹ sind. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax[®] 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren nichtionische und/oder anionische Emulgatoren verwendet. Es können jedoch auch kationische Emulgatoren eingesetzt werden.

In der Regel beträgt die Menge an eingesetztem Dispergierhilfsmittel 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch zu polymerisierenden Monomeren (Gesamtmonomerenmenge).

25 Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren ist, dass sowohl sogenannte wasserlösliche wie auch sogenannte öllösliche Radikalinitiatoren eingesetzt werden. Dabei werden als wasserlösliche Radikalinitiatoren in der Regel alle diejenigen Radikalinitiatoren verstanden, welche üblicherweise bei der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, während als öllösliche Radikalinitiatoren alle diejenigen Radikalinitiatoren verstanden werden, welche der Fachmann üblicherweise bei der radikalisch initiierten Lösungspolymerisation einsetzt. Im Rahmen dieser Schrift sollen als wasserlösliche Radikalinitiatoren alle diejenigen Radikalinitiatoren verstanden werden, die bei 20 °C und Atmosphärendruck in entionisiertem Wasser eine Löslichkeit ≥ 1 Gew.-% aufweisen, während unter öllöslichen Radikalinitiatoren alle diejenigen Radikalinitiatoren verstanden werden, die unter vorgenannten Bedingungen eine Löslichkeit < 1 Gew.-% aufweisen. Häufig weisen wasserlösliche Radikal-

initiatoren unter vorgenannten Bedingungen eine Wasserlöslichkeit ≥ 2 Gew.-%, ≥ 5 Gew.-%, oder ≥ 10 Gew.-% auf, während öllösliche Radikalinitiatoren häufig eine Wasserlöslichkeit $\leq 0,9$ Gew.-%, $\leq 0,8$ Gew.-%, $\leq 0,7$ Gew.-%, $\leq 0,6$ Gew.-%, $\leq 0,5$ Gew.-%, $\leq 0,4$ Gew.-%, $\leq 0,3$ Gew.-%, $\leq 0,2$ Gew.-% oder $\leq 0,1$ Gew.-% aufweisen.

5

Bei den wasserlöslichen Radikalinitiatoren kann sich dabei beispielsweise sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Hydroperoxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Mentyl- oder Cumylhydroperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid (AIBA, entspricht V-50 von Wako Chemicals) Verwendung.

15

Bevorzugt werden als wasserlösliche Radikalinitiatoren ein Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der Peroxodischwefelsäure, beispielsweise Dikaliumperoxidisulfat, Dinatriumperoxidisulfat oder Diammoniumperoxidisulfat eingesetzt. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter wasserlöslicher Radikalinitiatoren einzusetzen.

20

Die Gesamtmenge an eingesetztem wasserlöslichem Radikalinitiator beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, häufig 0,5 bis 3 Gew.-% und oft 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

25

Verfahrenswesentlich ist, dass der wenigstens eine wasserlösliche Radikalinitiator so ausgewählt wird, dass er bei der Startreaktionstemperatur T_s eine radikalische Polymerisationsreaktion des wenigstens einen Monomeren zu initiieren vermag.

Als öllösliche Radikalinitiatoren seien beispielhaft genannt Dialkyl- bzw. Diarylperoxide, wie Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylcumolperoxid, 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexen, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan oder Di-tert.-butylperoxid, aliphatische und aromatische Peroxiester, wie Cumylperoxineodecanoat, 2,4,4-Trimethylpentyl-2-peroxineodecanoat, tert.-Amylperoxineodecanoat, tert.-Butylperoxineodecanoat, tert.-Amylperoxipivalat, tert.-Butylperoxipivalat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, 1,4-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, tert.-Butylperoxyisobutanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-

40

Butylperoxyacetat, tert.-Amylperoxybenzoat oder tert.-Butylperoxybenzoat, Dialkanoyl- bzw. Dibenzoylperoxide, wie Diisobutanoylperoxid, Bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder Dibenzoylperoxid, sowie Peroxycarbonate, wie Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Bis(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Di-tert.-butylperoxidicarbonat, Dicetylperoxidicarbonat, Dimyristylperoxidicarbonat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat oder tert.-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat.

Bevorzugt wird als wenigstens ein öllöslicher Radikalinitiator eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Trigonox[®] 21), tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxybenzoat (Trigonox[®] C), tert.-Amylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat (Trigonox[®] 42 S), tert.-Butylperoxyisobutanoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxyipivalat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, (Trigonox[®] BPIC) und tert.-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat (Trigonox[®] 117) eingesetzt. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter öllöslicher Radikalinitiatoren einzusetzen.

Die Gesamtmenge an eingesetztem öllöslichem Radikalinitiator beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, häufig 0,5 bis 3 Gew.-% und oft 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Der öllösliche Radikalinitiator wird dabei vorteilhafterweise so ausgewählt, dass er bei der Startreaktionstemperatur T_s eine Halbwertszeit ≥ 10 Stunden, häufig ≥ 12 Stunden und oft ≥ 15 Stunden und bei der Endreaktionstemperatur T_E eine Halbwertszeit ≤ 5 Stunden, häufig ≤ 3 Stunden und oft ≤ 1 Stunde aufweist. Die entsprechenden Halbwertszeiten sind dem Fachmann geläufig oder können von ihm in einfachen Versuchen ermittelt werden. Auch stehen entsprechende Nachschlagwerke zur Verfügung, beispielsweise J. Brandrup, E.H. Immergut und E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4th edition, Chapter II, Seiten 1 bis 76, J. Wiley & Sons, New York.

Verfahrenswesentlich ist, dass in einem Reaktionsgefäß bei einer Temperatur, welche kleiner oder gleich der Startreaktionstemperatur T_s ist, häufig bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur), wenigstens eine Teilmenge an entionisiertem Wasser, wenigstens eine Teilmenge wenigstens eines öllöslichen Radikalinitiators, wenigstens eine Teilmenge wenigstens eines Dispergiermittels, gegebenenfalls eine Teilmenge des wenigstens einen Monomeren und gegebenenfalls eine Teilmenge wenigstens eines wasserlöslichen Radikalinitiators vorlegt werden.

Vom entionisierten Wasser wird wenigstens eine Teilmenge im Reaktionsgefäß vorgelegt. Es kann jedoch auch die Gesamtmenge des Wassers im Reaktionsgefäß vorge-

legt werden. Wird lediglich eine Teilmenge des Wassers vorgelegt, so kann die Restmenge des Wasser dem Reaktionsmedium während der Dosierphase separat oder vorteilhaft gemeinsam mit dem wenigstens einen Monomeren, insbesondere in Form einer wässrigen Monomerenemulsion zugeführt werden. Häufig beträgt die im Reaktionsgefäß vorgelegte Wassermenge ≤ 50 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtwassermenge. Die Gesamtwassermenge wird dabei so bemessen, dass die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, häufig 30 bis 65 Gew.-% und oft 40 bis 60 Gew.-% aufweist.

10

Auch vom wenigstens einen Dispergiermittel wird wenigstens eine Teilmenge im Reaktionsgefäß vorgelegt. Es kann jedoch auch die Gesamtmenge des Dispergiermittels im Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Wird lediglich eine Teilmenge des Dispergiermittels vorgelegt, so kann die Restmenge des Dispergiermittels dem Reaktionsmedium während der Dosierphase separat oder vorteilhaft gemeinsam mit dem wenigstens einen Monomeren, insbesondere in Form einer wässrigen Monomerenemulsion zugeführt werden. Häufig beträgt die im Reaktionsgefäß vorgelegte Dispergiermittelmenge ≤ 50 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispergiermittelmenge.

20

Daneben wird auch vom wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiator wenigstens eine Teilmenge im Reaktionsgefäß vorgelegt. Es kann jedoch auch die Gesamtmenge des öllöslichen Radikalinitiators im Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Wird lediglich eine Teilmenge des öllöslichen Radikalinitiators vorgelegt, so kann die Restmenge des öllöslichen Radikalinitiators dem Reaktionsmedium während der Dosierphase separat zugeführt werden. Häufig beträgt die im Reaktionsgefäß vorgelegte Menge des öllöslichen Radikalinitiators ≥ 50 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-% oder ≥ 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des öllöslichen Radikalinitiators. Bevorzugt wird die Gesamtmenge des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators im Reaktionsgefäß vorgelegt.

30

Optional kann auch eine Teilmenge des wenigstens einen Monomeren vorgelegt werden. Ist dies der Fall, so beträgt die im Reaktionsgefäß vorgelegte Menge des wenigstens einen Monomeren ≤ 50 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, ≤ 10 Gew.-% oder ≤ 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Optional bevorzugt sind ≤ 10 Gew.-% oder ≤ 5 Gew.-% an Monomeren, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

35

Optional kann darüber hinaus auch eine Teilmenge des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators vorgelegt werden. Ist dies der Fall, so beträgt die im Reaktions-

40

gefäß vorgelegte Menge des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, ≤ 10 Gew.-% oder ≤ 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators. Optional bevorzugt sind ≤ 10 Gew.-% oder ≤ 5 Gew.-% an wasserlöslichen Radikalinitiatoren, jeweils
5 bezogen auf die Gesamtmenge an wasserlöslichen Radikalinitiatoren. Häufig wird im Reaktionsgefäß kein wasserlöslicher Radikalinitiator vorgelegt.

Wie bei allen radikalischen Polymerisationsreaktionen ist es vorteilhaft, wenn die Vorlage der Reaktionskomponenten, die Dosierung/Polymerisation sowie die Nachreaktion
10 im Reaktionsgefäß unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre, erfolgt.

Ist die Temperatur, bei welcher die Vorlage der Reaktionskomponenten in das Reaktionsgefäß erfolgt, kleiner als die Startreaktionstemperatur T_s , beispielsweise Raumtemperatur, so wird das Reaktionsgemisch unter Rühren und unter Inertgasatmosphäre auf die Startreaktionstemperatur T_s aufgeheizt und gegebenenfalls bei dieser Temperatur einige Zeit belassen. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn in das Reaktionsgefäß Teilmengen an Monomeren sowie wasserlöslichem Radikalinitiator vorgelegt wurden. Die Zeitdauer wird häufig so gewählt, dass sie wenigstens ausreicht, um
15 20 die Polymerisationsreaktion zu starten, was in der Regel im Freiwerden von Polymerisationswärme erkennbar ist. Entsprechendes gilt auch, wenn die Vorlage vorgenannter Komponenten bei der Startreaktionstemperatur T_s erfolgt.

Anschließend wird dem im Reaktionsgefäß vorliegendem Reaktionsgemisch die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an entionisiertem Wasser, die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators, die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Dispergiermittels, die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Monomeren und die Hauptmenge des wenigstens eines wasserlöslichen Radikalinitiators
25 30 zudosiert und dabei während der Zudosierung das Reaktionsgemisch auf eine Endreaktionstemperatur T_E aufheizt.

Nach Erreichen der Startreaktionstemperatur T_s bzw. nachdem das im Reaktionsgefäß befindliche Reaktionsgemisch einige Zeit bei dieser Temperatur belassen wurde, wird
35 dem Reaktionsgemisch die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Monomeren und die Hauptmenge des wenigstens eines wasserlöslichen Radikalinitiators zudosiert. Vorteilhaft beginnen beide Dosierungen zeitgleich und erfolgen dergestalt, dass die Polymerisationsreaktion des wenigstens einen Monomeren nicht abbricht.
40

Die Zudosierung des wenigstens einen Monomeren erfolgt in der Regel innerhalb einer Zeitspanne Z, welche abhängig von der Art und Menge der Monomeren bzw. der Kühlkapazität des Reaktionsgefäßes 10 Minuten bis 20 Stunden, häufig 0,5 bis 5 Stunden oder 0,75 Stunden bis 1,5 Stunden beträgt. Dabei kann die Gesamtmenge bzw. die
5 verbleibende Restmenge des wenigstens einen Monomeren dem Reaktionsgefäß kontinuierlich, d.h. mit gleichbleibendem Mengenstrom, diskontinuierlich, d.h. mit wechselndem Mengenstrom, stufenförmig, d.h. mit unterbrochenem Mengenstrom oder nach einem beliebigen vorgegebenen Mengenstromprofil zudosiert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, während der Dosierung die Monomerzusammensetzung
10 zu ändern und so zu Polymerisatteilchen zu gelangen, die zweiphasig, beispielsweise Kern/Schale-Teilchen, oder mehrphasig sind. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Monomeren dem Reaktionsgefäß nach einer dem Fachmann geläufigen Gradientenfahrweise [d.h. kontinuierliche Änderung der Monomerenzusammensetzung] zuzudosieren.

15 Die Dosierung des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators erfolgt dabei dergestalt, dass die Hauptmenge, d.h. ≥ 50 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des wasserlöslichen Radikalinitiators oder sogar dessen Gesamtmenge, vorteilhaft zeitgleich mit der Monomerendosierung beginnend, während der Monomerendosierung zugegeben wird
20 und so zur Aufrechterhaltung der Polymerisationsreaktion bzw. zur Abreaktion der Monomeren beiträgt. Teilmengen bis ≤ 30 Gew.-% des wasserlöslichen Radikalinitiators können vor der Monomerendosierung vorgelegt und Teilmengen bis ≤ 20 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-% des wasserlöslichen Radikalinitiators nach dem Ende der Monomerendosierung dem Polymerisationsgemisch zugegeben werden. Dabei kann die Gesamtmenge, die Hauptmenge oder die verbleibende Restmenge des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators dem Reaktionsgefäß prinzipiell kontinuierlich, diskontinuierlich, stufenförmig oder nach einem beliebigen vorgegebenen Mengenstromprofil zudosiert werden. Häufig erfolgt die Vorlage einer Teilmenge an wasserlöslichem Radikalinitiator vor der Monomerendosierung und die Zugabe der resultierenden Restmengen kontinuierlich parallel zur Monomerendosierung.
30

Vorteilhaft erfolgt die Zudosierung der Monomeren und des wasserlöslichen Radikalinitiators dergestalt, dass spätestens ab dem Zeitpunkt, zu dem 35 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge dem Reaktionsgemisch zugeführt wurden, die Dosierung der Monomeren und des wasserlöslichen Radikalinitiators derart erfolgt, dass der Umsatz der dem Reaktionsgemisch bereits zudosierten Monomeren zu jedem Zeitpunkt ≥ 80 Gew.-% oder sogar ≥ 90 Gew.-% beträgt, was sich beispielsweise anhand reaktionskalorimetrischer Messungen kontrollieren bzw. realisieren lässt.
40

Die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen an entionisiertem Wasser, des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators oder des wenigstens einen Dispergiermittels können dem Reaktionsgefäß prinzipiell kontinuierlich, diskontinuierlich, stufenförmig oder nach einem beliebigen vorgegebenen Mengenstromprofil zudosiert werden. In der Regel erfolgt die Dosierung der gegebenenfalls verbliebenen Restmengen an entionisiertem Wasser, des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators oder des wenigstens einen Dispergiermittels innerhalb der Zeitspanne $\leq Z$. Wurde nicht die Gesamtmenge des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators im Reaktionsgefäß vorgelegt, so erfolgt dessen Restmengendosierung vorteilhaft innerhalb der Zeitspanne, innerhalb derer dem Reaktionsgemisch ≤ 50 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge zudosiert wurden.

Der Aufheizvorgang von T_s nach T_E kann prinzipiell vor, nach oder gleichzeitig mit dem Beginn der Monomerendosierung gestartet werden. Häufig wird der Aufheizvorgang gleichzeitig mit dem Beginn der Monomerendosierung gestartet. Vorteilhaft erfolgt der Aufheizvorgang innerhalb der Zeitspanne $\leq Z$. Der Aufheizvorgang kann kontinuierlich, d.h. mit konstanter Aufheizrate, diskontinuierlich, d.h. mit wechselnder Aufheizrate, stufenförmig, d.h. mit unterbrochenen Aufheizraten [= Phasen konstanter Temperatur] oder nach einem beliebigen vorgegebenen Aufheizprofil erfolgen. Vorteilhaft ist es, wenn das Aufheizen des Reaktionsgemisches mittels der bei der Polymerisationsreaktion des wenigstens einen Monomeren freiwerdenden Polymerisationsenergie erfolgt. Übliche Aufheizraten sind ≥ 1 °C/Stunde, ≥ 5 °C/Stunde, ≥ 10 °C/Stunde, ≥ 20 °C/Stunde, ≥ 30 °C/Stunde oder ≥ 60 °C/Stunde aber auch ≤ 100 °C/Stunde, ≤ 70 °C/Stunde, ≤ 50 °C/Stunde, ≤ 40 °C/Stunde, ≤ 30 °C/Stunde oder ≤ 20 °C/Stunde und alle Werte dazwischen.

Besonders vorteilhaft erfolgt der Aufheizvorgang des Reaktionsgemisches dergestalt, dass die Temperatur T_E frühestens zu einem Zeitpunkt erreicht wird, nachdem dem Reaktionsgemisch wenigstens die Hauptmenge der Monomeren, d.h. ≥ 50 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-% oder sogar 100 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge zudosiert wurde.

Die Startreaktionstemperatur T_s liegt häufig im Bereich von ≥ 30 bis ≤ 120 °C und oft im Bereich von ≥ 50 bis ≤ 110 °C sowie im Bereich von ≥ 70 bis ≤ 100 °C, während die Endreaktionstemperatur T_E häufig im Bereich von ≥ 80 bis ≤ 200 °C und oft im Bereich von ≥ 100 bis ≤ 170 °C sowie im Bereich von ≥ 110 bis ≤ 150 °C liegt. Von Vorteil ist, wenn die Endreaktionstemperatur $T_E \geq T_s + 10$ °C, $\geq T_s + 20$ °C oder $\geq T_s + 30$ °C ist.

Von Bedeutung ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren optional auch in Anwesenheit wenigstens eines Reduktionsmittels durchgeführt werden kann, welches dem Re-

aktionsgemisch jedoch frühestens zugegeben wird, nachdem wenigstens 50 Gew.-% oder wenigstens 60 Gew.-% bzw. wenigstens 70 Gew.-% der Monomerengesamtmenge dem Reaktionsgemisch zudosiert wurden. Die Gesamtmenge an optional zudosiertem Reduktionsmittel beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, häufig 0,5 bis 3 Gew.-% und oft 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Die Dosierung des optional zugesetzten Reduktionsmittels kann kontinuierlich, diskontinuierlich, stufenförmig oder nach einem beliebigen vorgegebenen Mengenstromprofil erfolgen. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehydsulfoxylate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat, Alkalisalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-Ammoniumsulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kann prinzipiell bei einem Druck kleiner, gleich oder größer 1 bar (absolut) durchgeführt werden. Günstig ist es, wenn die Druckbedingungen bei der Vorlage und bei der Dosierung/Polymerisation so gewählt werden, dass das Reaktionsgemisch zu keinem Zeitpunkt des erfindungsgemäßen Verfahrens zu kochen beginnt. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere Werte einnehmen. Vorteilhaft wird die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation bei einem Druck ≥ 1 bar (absolut) und unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Darüber hinaus hat es sich zur Erzielung hoher Monomerenumsätze bzw. niedriger Restmonomerengehalte als günstig erwiesen, wenn das Reaktionsgemisch nach dem Ende der Monomerenzudosierung noch wenigstens 30 Minuten unter Rühren bei der Endreaktionstemperatur T_E gehalten wird. Abhängig von der Reaktivität der zur Polymerisation eingesetzten Monomeren beträgt die Nachreaktionszeit häufig ≥ 30 Minuten und ≤ 5 Stunden oder ≥ 45 Minuten und ≤ 3 Stunden oder ≥ 1 Stunde und ≤ 2 Stunden.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in Gegenwart weiterer üblicher Hilfsstoffe, wie beispielsweise radikalkettenübertragende Verbindungen, Polymersaat, Schaumdämpfer, Viskositätsregler, Biozide etc. durchgeführt werden. Abhängig von ihrer Funktion, können diese Hilfsstoffe der Vorlage (beispielsweise Polymersaat, Schaumdämpfer), während der Dosierung (beispielsweise radikalkettenüber-

tragenden Verbindungen, Polymersaat) oder nach dem Polymerisationsende (beispielsweise Biozide) zugegeben werden.

Radikalkettenübertragende Verbindungen werden üblicherweise eingesetzt, um das Molekulargewicht der durch eine radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation zugänglichen Polymerisate zu reduzieren bzw. zu kontrollieren. Dabei kommen im wesentlichen aliphatische und/oder araliphatische Halogenverbindungen, wie beispielsweise n-Butylchlorid, n-Butylbromid, n-Butyljodid, Methylenchlorid, Ethylendichlorid, Chloroform, Bromoform, Bromtrichlormethan, Dibromdichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Benzylchlorid, Benzylbromid, organische Thioverbindungen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Thiole, wie beispielsweise Ethanethiol, n-Propanethiol, 2-Propanethiol, n-Butanethiol, 2-Butanethiol, 2-Methyl-2-propanethiol, n-Pentanethiol, 2-Pentanethiol, 3-Pentanethiol, 2-Methyl-2-butanethiol, 3-Methyl-2-butanethiol, n-Hexanethiol, 2-Hexanethiol, 3-Hexanethiol, 2-Methyl-2-pentanethiol, 3-Methyl-2-pentanethiol, 4-Methyl-2-pentanethiol, 2-Methyl-3-pentanethiol, 3-Methyl-3-pentanethiol, 2-Ethylbutanethiol, 2-Ethyl-2-butanethiol, n-Heptanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Octanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Nonanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Decanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Undecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Dodecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Tridecanethiol und seine isomeren Verbindungen, substituierte Thiole, wie beispielsweise 2-Hydroxyethanethiol, aromatische Thiole, wie Benzolthiol, ortho-, meta-, oder para-Methylbenzolthiol, sowie alle weiteren im Polymerhandbook 3rd edition, 1989, J. Brandrup und E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Abschnitt II, Seiten 133 bis 141, beschriebenen Schwefelverbindungen, aber auch aliphatische und/oder aromatische Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd und/oder Benzaldehyd, ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure, Diene mit nicht konjugierten Doppelbindungen, wie Divinylmethan oder Vinylcyclohexan oder Kohlenwasserstoffe mit leicht abstrahierbaren Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Toluol, zum Einsatz. Es ist aber auch möglich, Gemische sich nicht störender vorgenannter radikalkettenübertragender Verbindungen einzusetzen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren optional eingesetzte Gesamtmenge der radikalkettenübertragenden Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, ist in der Regel ≤ 5 Gew.-%, oft ≤ 3 Gew.-% und häufig ≤ 1 Gew.-%.

Neben der sautfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung der Polymerteilchengröße die erfindungsgemäße Emulsionspolymerisation nach dem Polymersaat-Verfahren oder in Gegenwart einer in situ hergestellten wässrigen Polymersaat-Dispersion erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen

- werden (siehe beispielsweise EP-B 40 419, EP-A 567 812, EP-A 614 922 sowie 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, Seite 847, John Wiley & Sons Inc., New York, 1966). So empfiehlt der Stand der Technik, beim Zulaufverfahren eine definierte feinteilige Polymersaat-Dispersion im Polymerisationsgefäß vorzulegen und dann das wenigstens eine Monomere in Gegenwart des Saatlatices zu polymerisieren. Hierbei wirken die Saat-Polymerisatteilchen als 'Polymerisationskeime' und entkoppeln die Polymersatteilchenbildung und das Polymerisatteilchenwachstum. Während der Emulsionspolymerisation kann dem Reaktionsgemisch weitere wässrige Polymersaat-Dispersion zugegeben werden. Hierdurch werden breite Größenverteilungen der Polymerisatteilchen erreicht, die insbesondere bei Polymerisatdispersionen mit hohem Feststoffgehalt oftmals erwünscht sind (vgl. hierzu beispielsweise DE-A 4213965). Anstelle der Zugabe eines definierten Saatlatices kann dieser auch in situ erzeugt werden. Hierzu wird beispielsweise eine Teilmenge des wenigstens einen Monomeren und des wasserlöslichen Radikalinitiators zusammen mit einer Teil- oder der Gesamtmenge des Dispergiermittels vorgelegt und auf Startreaktionstemperatur T_s erwärmt, wobei eine relativ feinteilige Saat entsteht. Anschließend wird im gleichen Polymerisationsgefäß die eigentliche Polymerisation nach dem beschriebenen Dosiervorgang durchgeführt (siehe auch DE-A 4213965).
- 20 Von Bedeutung ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren optional auch in Anwesenheit gelöster Schwermetallionen, welche in wechselnden Wertigkeiten vorliegen können, wie beispielsweise Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Chrom- oder Vanadiumionen, durchgeführt werden kann. Häufig werden auch Komplexbildner, beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA) zugegeben, die die
- 25 Schwermetallionen komplexieren und unter den Reaktionsbedingungen in Lösung halten. Üblicherweise weisen die erfindungsgemäß erhaltenen wässrigen Polymerisatdispersionen einen Gehalt an gelösten Schwermetallionen ≤ 1000 Parts per Million (ppm), oft ≤ 500 ppm und häufig ≤ 100 ppm auf.
- 30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Polymerisate können Glasübergangstemperaturen von -70 bis $+150$ °C aufweisen. Abhängig vom Einsatzzweck werden häufig Polymerisate benötigt, deren Glasübergangstemperaturen innerhalb bestimmter Bereiche liegen. Durch geeignete Auswahl der zu polymerisierenden ethylenisch ungesättigten Monomeren ist es dem Fachmann möglich, gezielt Polymerisate herzustellen, deren Glasübergangstemperaturen im gewünschten Bereich liegen.
- 35 Sollen beispielsweise die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate als Haftkleber eingesetzt werden, wird die Zusammensetzung des zu polymerisierenden Monomerengemisches so gewählt, dass die erzeugten Polymerisate Glasübergangstemperaturen < 0 °C, häufig ≤ -5 °C und oft ≤ -10 °C aufweisen. Sollen die
- 40 Polymerisate dagegen beispielsweise als Bindemittel in Beschichtungsformulierungen

Verwendung finden, wird die Zusammensetzung des zu polymerisierenden Monomeren-
gemisches so gewählt, dass die erzeugten Polymerisate Glasübergangstemperatu-
ren von -40 bis +150 °C, häufig von 0 bis +100 °C und oft von +20 bis +80 °C aufwei-
sen. Entsprechendes gilt auch für die Polymerisate, die in anderen Anwendungsgebiete-
5 ten eingesetzt werden sollen.

Mit der Glasübergangstemperatur T_g , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur
gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd.
190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glas-
10 übergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning
Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53 765).

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ull-
mann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag
15 Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens
schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

20 wobei x^1, x^2, \dots, x^n die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die
Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n auf-
gebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymeri-
sate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Indus-
trial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere
25 Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J.
Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed.
J.Wiley, New York 1975, und 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989.

Die Polymerisatteilchen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen
30 Polymerisatdispersionen weisen zahlenmittlere Teilchendurchmesser auf, welche in
der Regel zwischen 10 und 1000 nm, häufig zwischen 50 und 700 nm und oft zwischen
100 und 500 nm liegen [ermittelt beispielsweise über quasielastische Lichtstreuung
(ISO-Norm 13 321)].

35 Verfahrenswesentlich ist, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugängli-
chen wässrigen Polymerisatdispersionen nach dem Ende der Monomerenzudosierung
oder vorteilhaft nach dem Ende der Nachreaktionszeit zur Entfernung eventuell noch
störender leichtflüchtigen Komponenten ohne weiteren Heizvorgang mit Inertgas
und/oder Wasserdampf gestrippt werden können. Die entsprechenden Strippvorgänge

sind dem Fachmann geläufig und finden sich beispielsweise in den Schriften DE-A 2550023, DE-C 2759097, DE-C 2855146 oder DE-C 2521780.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen wässrigen Polymerisat-
- 5 dispersionen lassen sich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entweder direkt oder nach entsprechender Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung vorteilhaft, beispielsweise als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen und Anstrichmitteln sowie zu Modifizierung von mineralischen Bindemitteln einsetzen. Ferner sind aus den erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen in einfacher
- 10 Weise (beispielsweise Gefrier- oder Sprühtrocknung) die entsprechenden Polymerisatpulver zugänglich, welche sich ebenfalls als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen und Anstrichmitteln sowie zu Modifizierung von mineralischen Bindemitteln eignen.
- 15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren – insbesondere nach einer Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung – sind wässrige Polymerisatdispersionen zugänglich, welche nahezu frei von Monomeren oder anderen flüchtigen Bestandteilen und somit geruchs- und emissionsarm sind. Die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polymerisat-
- 20 dispersionen eignen sich daher vorteilhaft zur Herstellung emissionsarmer und lösungsmittelfreier Beschichtungsmassen, wie beispielsweise Kunststoffdispersionsputze, Beschichtungs- oder Anstrichmittel und insbesondere emissionsarme Dispersionsfarben sowie Dichtmassen und Klebstoffe. Das Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass niedrige Restmonomergehalte auch ohne zusätzlichen chemischen Nachbehandlungsschritt, welcher die wässrigen Polymerisatdispersionen in der
- 25 Regel mit zusätzlichen NebenkompONENTEN belastet, erhalten werden. Ein entsprechender Nachbehandlungsreaktor ist also nicht mehr erforderlich. Ferner ist von Bedeutung, dass sich durch die erfindungsgemäß optimierten Monomerenumsatzraten die Polymerisationszeiten reduzieren und dadurch die Polymerkapazitäten erhöhen lassen.

30

Die Erfindung wird anhand des folgenden nicht einschränkenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

35

In einem 6 l-Polymerisationsreaktor mit MIG-Rührer, Heiz-/Kühleinrichtungen wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur)

500 g entionisiertes Wasser

19

- 1,0 g einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung eines EDTA-Fe/Na-Salzes (Dissolvi-
ne® E-FE-6, Marke der Firma Akzo Nobel)
- 4,0 g einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Schwefelsäurehalbesters eines
ethoxylierten C₁₂-Fettalkohols (Texapon® NSO IS, Marke der Firma Akzo
Nobel)
- 112 g eines wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsi-
onspolymerisation von Styrol; Polymerfeststoffgehalt 33 Gew.-%) mit einem
gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von 30 nm,
- 185 g einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Itaconsäure
- 10 14 g tert.-Butylperoxibenzoat (Trigonox® C, Marke der Firma Akzo Nobel)

- sowie 5 Gew.-% des nachfolgend beschriebenen Zulaufs I vorgelegt und unter Rühren
(90 U/min) und Stickstoffatmosphäre auf 95 °C erhitzt. Bei Erreichen von 95 °C wurden
unter Rühren und gleichzeitig beginnend, die Restmenge des Zulaufs I sowie die Ge-
samtmengen der Zuläufe II und III innerhalb 90 Minuten mit gleichbleibenden Zulauf-
strömen zudosiert, wobei man die Reaktionstemperatur durch die freiwerdende Poly-
merisationswärme auf 120 °C ansteigen ließ, welche nach ca. 60 Minuten erreicht wur-
de. Während der Polymerisationsreaktion betrug der Druck in der Gasphase des Poly-
merisationsreaktors maximal 9 bar (Überdruck). Die Zuläufe I und II wurden dem Po-
lymerisationsreaktor am Boden über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt.

Zulauf I ist eine wässrige Emulsion hergestellt aus:

- 600 g entionisiertem Wasser
- 25 50 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid
- 30 g einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Texapon® NSO IS
- 80 g Acrylsäure
- 20 g tert.-Dodecylmercaptan
- 1000 g Styrol

30

Zulauf II:

- 750 g Butadien

35 Zulauf III:

- 280 g einer 12 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxidisulfat.

- Nach Beendigung der Zuläufe I bis III wurde das Polymerisationsgemisch noch zwei
Stunden bei 120 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Po-

40

lymerisationsgemisch auf 60 °C abgekühlt und auf Atmosphärendruck entspannt. Zur Entfernung von nichtumgesetztem Butadien wurde der Polymerisationsreaktor auf 800 mbar (absolut) evakuiert und eine Stunde unter Rühren bei diesem Druck und bei 60 °C belassen. Anschließend kühlte man die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion auf Raumtemperatur ab und ließ den Reaktorinnendruck auf Atmosphärendruck ansteigen.

Die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion wies einen Polymerisatfeststoffgehalt von 52 Gew.-% auf. Der mittlere Polymerisatteilchendurchmesser betrug 125 nm. Die wässrige Polymerisatdispersion wies einen Restmonomergehalt von 1570 ppm Styrol und 840 ppm Acrylsäure auf.

Die Feststoffgehalte wurden generell bestimmt, indem eine aliquote Menge der wässrigen Polymerisatdispersion bei 140 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Messergebnisse dar.

Die resultierenden Styrol-Restmengen wurden generell gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Copolymerisatteilchen wurde generell durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,005 bis 0,01 gewichtsprozentigen wässrigen Dispersion bei 23 °C mittels eines Autosizer IIC der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der mittlere Durchmesser der Kumulantenauswertung (cumulant z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion (ISO-Norm 13321).

Vergleichsbeispiel

In einem 6 l-Polymerisationsreaktor mit MIG-Rührer, Heiz-/Kühleinrichtungen wurden bei Raumtemperatur

500 g	entionisiertes Wasser
1,0 g	einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Dissolvine® E-FE-6
35 4,0 g	einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung von Texapon® NSO IS
112 g	eines wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol; Polymerfeststoffgehalt 33 Gew.-%) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von 30 nm,
185 g	einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Itaconsäure
40 42 g	tert.-Butylperoxibenzoat (Trigonox® C)

sowie 5 Gew.-% des nachfolgend beschriebenen Zulaufs I vorgelegt und unter Rühren (90 U/min) und Stickstoffatmosphäre auf 95 °C erhitzt. Bei Erreichen von 95 °C wurden unter Rühren und gleichzeitig beginnend, die Restmenge des Zulaufs I sowie die Gesamtmen-
5 gen der Zuläufe II und III innerhalb 90 Minuten mit gleichbleibenden Zulaufströmen zudosiert, wobei man die Reaktionstemperatur durch die freiwerdende Polymerisationswärme auf 120 °C ansteigen ließ, welche nach ca. 50 Minuten erreicht wurde. Während der Polymerisationsreaktion betrug der Druck in der Gasphase des Polymerisationsreaktors maximal 12 bar (Überdruck). Die Zuläufe I und II wurden dem Po-
10 lymerisationsreaktor am Boden über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt.

Zulauf I ist eine wässrige Emulsion hergestellt aus:

600 g	entionisiertem Wasser
15 50 g	einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid
30 g	einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Texapon® NSO IS
80 g	Acrylsäure
20 g	tert.-Dodecylmercaptan
1000 g	Styrol

20

Zulauf II:

750 g Butadien

25 Zulauf III:

220 g einer 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumformaldehydsulfoxylat.

Nach Beendigung der Zuläufe I bis III wurde das Polymerisationsgemisch noch zwei
30 Stunden bei 120 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch auf 60 °C abgekühlt und auf Atmosphärendruck entspannt. Zur Entfernung von nichtumgesetztem Butadien wurde der Polymerisationsreaktor auf 800 mbar (absolut) evakuiert und eine Stunde unter Rühren bei diesem Druck und bei 60 °C belassen. Anschließend kühlte man die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion
35 auf Raumtemperatur ab und ließ den Reaktorinnendruck auf Atmosphärendruck ansteigen.

Die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion wies einen Polymerisatfeststoffgehalt von 50 Gew.-% auf. Die mittlere Polymerisatteilchengröße betrug 130 nm. Die wässri-

ge Polymerisatdispersion wies einen Restmonomergehalt von 3550 ppm Styrol und 1910 ppm Acrylsäure auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) in Anwesenheit wenigstens eines Dispergiermittels, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5
- a) in einem Reaktionsgefäß bei einer Temperatur, welche kleiner oder gleich der Startreaktionstemperatur T_S ist,
- 10
- a₁) wenigstens eine Teilmenge an entionisiertem Wasser,
- a₂) wenigstens eine Teilmenge wenigstens eines öllöslichen Radikalinitiators,
- a₃) wenigstens eine Teilmenge wenigstens eines Dispergiermittels,
- a₄) gegebenenfalls eine Teilmenge des wenigstens einen Monomeren und
- a₅) gegebenenfalls eine Teilmenge wenigstens eines wasserlöslichen Radikalinitiators vorlegt, daran anschließend
- 15
- b) das erhaltene Reaktionsgemisch gegebenenfalls auf die Startreaktionstemperatur T_S aufheizt, daran anschließend
- c) dem Reaktionsgemisch
- c₁) die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an entionisiertem Wasser,
- 20
- c₂) die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen öllöslichen Radikalinitiators,
- c₃) die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Dispergiermittels,
- c₄) die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Monomeren und
- 25
- c₅) die Hauptmenge des wenigstens einen wasserlöslichen Radikalinitiators zudosiert und dabei
- d) während der Zudosierung des wenigstens einen Monomeren das Reaktionsgemisch auf eine Endreaktionstemperatur T_E aufheizt.
- 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine wasserlösliche Radikalinitiator bei der Startreaktionstemperatur T_S eine radikalische Polymerisationsreaktion des wenigstens einen Monomeren initiiert.
- 35
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der öllösliche Radikalinitiator bei der Startreaktionstemperatur T_S eine Halbwertszeit ≥ 10 Stunden und bei der Endreaktionstemperatur T_E eine Halbwertszeit ≤ 5 Stunden aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass $T_E \geq T_S + 10^\circ\text{C}$ ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass $T_S \geq 30$ bis $\leq 120^\circ\text{C}$ und $T_E \geq 80$ bis $\leq 200^\circ\text{C}$ beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an wasserlöslichem und öllöslichem Radikalinitiator jeweils 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck während der Polymerisation so gewählt wird, dass das Reaktionsgemisch zu keinem Zeitpunkt siedet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlöslicher Radikalinitiator ein Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der Peroxodischwefelsäure eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als öllöslicher Radikalinitiator eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (Trigonox[®] 21), tert.-Amylperoxi-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxibenzooat (Trigonox[®] C), tert.-Amylperoxibenzooat, tert.-Butylperoxiacetat, tert.-Butylperoxi-3,5,5-trimethylhexanoat (Trigonox[®] 42 S), tert.-Butylperoxiisobutanoat, tert.-Butylperoxidiethylacetat, tert.-Butylperoxipivalat, tert.-Butylperoxiisopropylcarbonat, (Trigonox[®] BPIC) und tert.-Butylperoxi-2-ethylhexylcarbonat (Trigonox[®] 117) eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach dem Ende der Monomerenzudosierung noch wenigstens 30 Minuten bei der Endreaktionstemperatur T_E gehalten wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach dem Ende der Monomerenzudosierung mit Inertgas und/oder Wasserdampf gestrippt wird.
12. Wässrige Polymerisatdispersion erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung einer wässrigen Polymerisatdispersion gemäß Anspruch 12 als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen, Papierstreichmassen und Anstrichmitteln sowie zur Modifizierung von mineralischen Bindemitteln.
- 5 14. Polymerisatpulver erhältlich aus einer wässrigen Polymerisatdispersion gemäß Anspruch 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
.../EP2004/007470**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**
IPC 7 C08F2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/00742 A (TREMBLEY SHARON D ; SOLUTIA INC (US); GUO JONG SHING (US)) 3 January 2002 (2002-01-03) page 15, line 16, paragraph 46 - line 20, paragraph 47	1-14
X	US 3 951 925 A (MISHIMA SANETSUGU ET AL) 20 April 1976 (1976-04-20) column 2, line 21 - column 3, line 46; claim 1; examples 1-12	1-14
X	WO 03/040192 A (AKZO NOBEL NV) 15 May 2003 (2003-05-15) examples 2,3	12-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2004

Date of mailing of the international search report

18/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0200742	A	03-01-2002	AU 6701301 A	08-01-2002
			BR 0111874 A	24-06-2003
			CA 2411504 A1	03-01-2002
			CN 1437620 T	20-08-2003
			EP 1297033 A1	02-04-2003
			JP 2004501992 T	22-01-2004
			TW 539685 B	01-07-2003
			WO 0200742 A1	03-01-2002
			US 2002019482 A1	14-02-2002
US 3951925	A	20-04-1976	JP 49002189 B	18-01-1974
			DE 2153886 A1	25-05-1972
			IT 939669 B	10-02-1973
WO 03040192	A	15-05-2003	CA 2465715 A1	15-05-2003
			WO 03040192 A2	15-05-2003
			EP 1448611 A2	25-08-2004
			US 2003153676 A1	14-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

.../EP2004/007470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/00742 A (TREMBLEY SHARON D ; SOLUTIA INC (US); GUO JONG SHING (US)) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 15, Zeile 16, Absatz 46 - Zeile 20, Absatz 47	1-14
X	US 3 951 925 A (MISHIMA SANETSUGU ET AL) 20. April 1976 (1976-04-20) Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 3, Zeile 46; Anspruch 1; Beispiele 1-12	1-14
X	WO 03/040192 A (AKZO NOBEL NV) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Beispiele 2,3	12-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP2004/007470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0200742	A	03-01-2002	AU	6701301 A	08-01-2002
			BR	0111874 A	24-06-2003
			CA	2411504 A1	03-01-2002
			CN	1437620 T	20-08-2003
			EP	1297033 A1	02-04-2003
			JP	2004501992 T	22-01-2004
			TW	539685 B	01-07-2003
			WO	0200742 A1	03-01-2002
US 3951925	A	20-04-1976	US	2002019482 A1	14-02-2002
			JP	49002189 B	18-01-1974
			DE	2153886 A1	25-05-1972
WO 03040192	A	15-05-2003	IT	939669 B	10-02-1973
			CA	2465715 A1	15-05-2003
			WO	03040192 A2	15-05-2003
			EP	1448611 A2	25-08-2004
			US	2003153676 A1	14-08-2003